

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-007619

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl. H01L 21/205
// H01L 33/00

(21)Application number : 2001-191554

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.2001

(72)Inventor : WATANABE HIROSHI
KOIKE MASAYOSHI

(54) METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING III NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

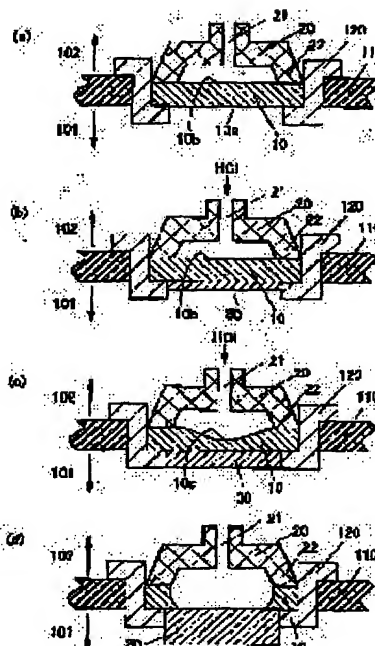
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing III nitride compound semiconductor, by which thermal stresses caused by the difference between the coefficients of thermal expansion of a substrate and the semiconductor is avoided.

SOLUTION: When ammonia (NH₃) and a gallium chloride (GaCl) are supplied, the epitaxial growth of a gallium nitride (GaN) 30 starts on the surface 10a of an Si substrate 10 (Fig. b). Then, when hydrogen chloride (HCl) is supplied to the another surface 10b of the substrate

10 through the hole section 21 of a soaking plate 20, hydrogen chloride turns into chlorosilanes (H_xSiCl_{4-x}, H_xSi₂Cl_{6-x}, others) and hydrogen H₂ and discharged into an etching system 102 through the spaces among the four leg sections 22 of the soaking plate 20. Thus the surface of the Si substrate 10, facing the etching system 102, is etched, and the thickness of the substrate 10 becomes smaller from its central part 10c (Fig. c). When the epitaxial growth and etching are

continued for a desired period of time in this manner, the substrate 10 is etched thinner in thickness, except the portions which are in contact with the leg sections 22 of the plate 20 and their vicinities or completely etched off and the rear surface of the gallium nitride (GaN) 30 is precipitated (Fig. d).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7619

(P2003-7619A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

5 F 0 4 1

// H 0 1 L 33/00

33/00

C 5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-191554 (P2001-191554)

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

(22) 出願日 平成13年6月25日 (2001.6.25)

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地

(72) 発明者 渡辺 大志

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人 100087723

弁理士 藤谷 修

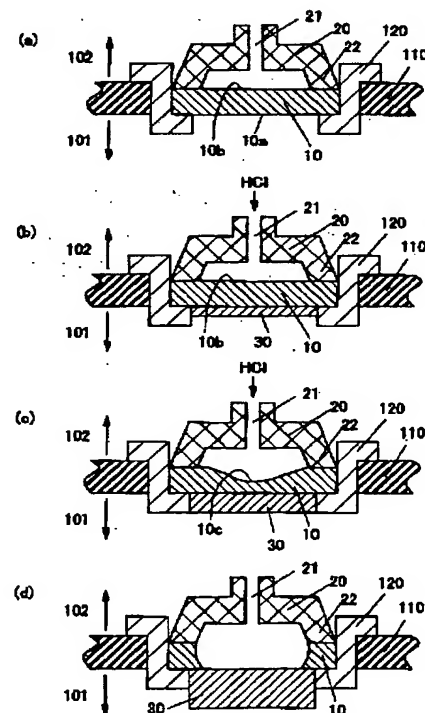
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物系化合物半導体の製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【課題】 基板との熱膨張係数の差による熱応力を回避した半導体の製造方法。

【解決手段】 アンモニア (NH₃) と塩化ガリウム (GaCl) を供給すると、Si 基板 10 の面 10a に窒化ガリウム (Ga_xN_{3-x}) がエピタキシャル成長を開始する (b)。次に、均熱板 20 の孔部 21 を通して塩化水素 (HCl) が Si 基板 10 の面 10b に供給されると、クロロシラン類 (H_xSiCl_{4-x}, H_xSi₂Cl_{6-x}, その他) 及び水素 H₂ となって、均熱板 20 の 4 つの脚部 22 の間からエッチング系統 102 内部に排出される。こうして、Si 基板 10 のエッチング系統 102 に面した側がエッチングされ、中央部付近 10c から Si 基板 10 は薄くなっていく (c)。こうして、所望時間エピタキシャル成長とエッチングを継続すると、Si 基板 10 は均熱板 20 の 4 つの脚部 22 に接している部分付近の他はほとんどエッチングにより薄くなるか、完全に除去されて窒化ガリウム (Ga_xN_{3-x}) の裏面が析出することとなる (d)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 III族窒化物系化合物半導体の製造方法において、

エッチング可能なIII族窒化物系化合物半導体と異なる基板（異種基板）を用い、

1 又は複数のIII族窒化物系化合物半導体を前記異種基板の一方の面に積層する最中、若しくは積層した後に、前記異種基板の他方の面をエッチングして、前記異種基板の大部分の厚さを薄くしたことを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 III族窒化物系化合物半導体の製造方法において、

エッチング可能なIII族窒化物系化合物半導体と異なる基板（異種基板）を用い、

当該異種基板をその一方の面がIII族窒化物系化合物半導体のエピタキシャル成長系に接するように、且つ他方の面が前記エピタキシャル成長系と分離されたエッチング系に接するように載置し、

III族窒化物系化合物半導体のエピタキシャル成長系にて1 又は複数のIII族窒化物系化合物半導体を前記異種基板の一方の面に積層する最中、若しくは積層した後に、前記エッチング系にて前記異種基板の他方の面をエッチングして、前記異種基板の大部分の厚さを薄くすることを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 前記異種基板がシリコン(Si)基板であることを特徴とする請求項2に記載のIII族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記エッチング系においては気体又はガス状のエッチャントを用いることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載のIII族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項5】 前記エッチング系においては、主として気体のハロゲン化水素を用いることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載のIII族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項6】 前記エピタキシャル成長系として、ガリウム(Ga)又はインジウム(In)を塩化水素(HCl)ガスによって前記異種基板面に輸送するクロライド法を少なくとも一工程含むことを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれか1項に記載のIII族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項7】 気相成長を用いた半導体の製造装置において、

当該半導体を気相成長させるための異種基板を配置することで、当該半導体を気相成長させるための原料供給系と、エッチャントの供給系とが分離する構造を有し、前記異種基板の一方の面に当該半導体を気相成長させながら、若しくは成長した後に、前記異種基板の他方の面をエッチング可能としたことを特徴とする半導体の製造

装置。

【請求項8】 III族窒化物系化合物半導体の製造装置において、

III族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させるための異種基板を配置することで、III族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させるための原料供給系と、エッチャントの供給系とが分離する構造を有し、前記異種基板の一方の面に1 又は複数のIII族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させながら、若しくは成長した後に、前記異種基板の他方の面をエッチ可能としたことを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はIII族窒化物系化合物半導体の製造方法及び製造装置に関する。本発明は特に厚膜のIII族窒化物系化合物半導体或いはエピタキシャル成長基板として取扱可能な厚さのIII族窒化物系化合物半導体の製造方法又は製造装置として有効である。尚、III族窒化物系化合物半導体とは、例えばAlN、Ga

【0002】

【従来の技術】例えば一般式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) のIII族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長により得るためには基板が必要であるが、取扱可能な厚さのIII族窒化物系化合物半導体基板は商業的には入手不可能である。このため安価なサファイア基板、炭化ケイ素(SiC)基板、シリコン(Si)基板その他の異種基板が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、安価な異種基板はIII族窒化物系化合物半導体と格子定数が大きく異なる。そのためそれら異種基板にいわゆるバッファ層を形成したのちIII族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させることが一般的である。しかし、このような場合でも、1000℃以上の極めて高温でエピタキシャル成長を行ったのち室温に戻す際、異種基板とIII族窒化物系化合物半導体の熱膨張係数の違いから多大な熱応力が生じてしまう。即ち、例え高温の段階では良好なエピタキシャル成長を行ったとしても、室温に冷却する際に、異種基板とIII族窒化物系化合物半導体の熱膨張係数が大きく違うことにより、異種基板内部及びIII族窒

化物系化合物半導体層内部で結晶欠陥又は亀裂（クラック）が多数生じることとなる。

【0004】実際、線膨張係数は、いずれも室温付近、a軸方向で、窒化ガリウム(GaN)が約 $5.6 \times 10^{-6}/K$ 、窒化アルミニウム(AlN)が約 $4.2 \times 10^{-6}/K$ 、サファイア(α -SiO₂)が約 $7.5 \times 10^{-6}/K$ 、シリコン(Si)が約 $3.6 \times 10^{-6}/K$ である。すると、厚膜のGaNをサファイア(α -SiO₂)基板上やシリコン(Si)基板上に形成したのち1000K(又は℃)冷却すると、a軸方向については0.2%もの収縮差が生じてしまう。これでは、厚さ数mmのGaNをサファイア(α -SiO₂)基板上やシリコン(Si)基板上に形成すると、降温による熱応力でGaN及びサファイア(α -SiO₂)基板又はシリコン(Si)基板に亀裂（クラック）が生じることが不可避である。

【0005】一方、良好な単結晶状態のIII族窒化物系化合物半導体、特に窒化ガリウム(GaN)をエピタキシャル成長により得るためには、1000℃以上の高温で行うことがほぼ必須と考えられている。そこで本発明の目的は、エピタキシャル成長後、1000℃程度又はそれ以上の温度差の冷却を行っても、III族窒化物系化合物半導体層内部に亀裂（クラック）を生じさせない、III族窒化物系化合物半導体の製造方法又は製造装置を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、請求項1に記載の手段によれば、III族窒化物系化合物半導体の製造方法において、エッチング可能なIII族窒化物系化合物半導体と異なる基板（異種基板）を用い、1又は複数のIII族窒化物系化合物半導体を異種基板の一方の面に積層する最中、若しくは積層した後に、異種基板の他方の面をエッチングして、異種基板の大部分の厚さを薄くしたことを特徴とする。この際、1又は複数のIII族窒化物系化合物半導体を異種基板の一方の面に積層することと異種基板の他方の面をエッチングすることを繰り返し行うことも本願発明に包含される。

【0007】また、請求項2に記載の手段によれば、III族窒化物系化合物半導体の製造方法において、エッチング可能なIII族窒化物系化合物半導体と異なる基板

（異種基板）を用い、当該異種基板をその一方の面がIII族窒化物系化合物半導体のエピタキシャル成長系に接するように、且つ他方の面がエピタキシャル成長系と分離されたエッチング系に接するように載置し、III族窒化物系化合物半導体のエピタキシャル成長系にて1又は複数のIII族窒化物系化合物半導体を異種基板の一方の面に積層する最中、若しくは積層した後に、エッチング系にて異種基板の他方の面をエッチングして、異種基板の大部分の厚さを薄くすることを特徴とする。ここで分離されたとは、各々完全な気密を言うものでなく、他方での反応を実質的に妨害しない程度を言うものとする。この際、1又は複数のIII族窒化物系化合物半導体を異

種基板の一方の面に積層することと異種基板の他方の面をエッチングすることを繰り返し行うことも本願発明に包含される。

【0008】また、請求項3に記載の手段によれば、異種基板がシリコン(Si)基板であることを特徴とする。また、請求項4に記載の手段によれば、エッチング系においては気体又はガス状のエッチャントを用いることを特徴とする。ここでガス状には、噴霧状（スプレー状）を含むものとする。また、請求項5に記載の手段によれば、エッチング系においては、主として気体のハロゲン化水素を用いることを特徴とする。ここで主としてとは、例えば当該反応系に対し不活性なキャリアガス等に希釈したものでも良いことを意味する。

【0009】また、請求項6に記載の手段によれば、エピタキシャル成長系として、ガリウム(Ga)又はインジウム(In)を塩化水素(HCl)ガスによって異種基板面に輸送するクロライド法を少なくとも一工程含むことを特徴とする。当該方法は、例えば単体のガリウム(Ga)又はインジウム(In)を高温に保持して塩化水素(HCl)を吹きつけ、塩化物を昇華させてエピタキシャル基板まで導くものである。

【0010】また、請求項7に記載の手段によれば、気相成長を用いた半導体の製造装置において、当該半導体を気相成長させるための異種基板を配置することで、当該半導体を気相成長させるための原料供給系と、エッチャントの供給系とが分離する構造を有し、異種基板の一方の面に当該半導体を気相成長させながら、異種基板の他方の面をエッチング可能としたことを特徴とする。ここで分離する構造とは、各々完全な気密を言うものでなく、他方での反応を実質的に妨害しない程度で良い。これは請求項8に記載の手段でも同様である。

【0011】また、請求項8に記載の手段によれば、III族窒化物系化合物半導体の製造装置において、III族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させるための異種基板を配置することで、III族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させるための原料供給系と、エッチャントの供給系とが分離する構造を有し、異種基板の一方の面に1又は複数のIII族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させながら、若しくは成長した後に、異種基板の他方の面をエッチ可能としたことを特徴とする。

【0012】

【作用及び発明の効果】異種基板を用いてIII族窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させる際、若しくは成長した後に、当該異種基板の裏面からエッチングを行うことで、異種基板の大部分の厚さを薄くすることが可能となる。このうち、エピタキシャル成長とエッチングを同時に行う場合においては、エピタキシャル成長のため、初期段階においては厚い異種基板を用いながら、エピタキシャル成長が十分行われたのちにはあたかも薄

い異種基板を用いていたような状態でエピタキシャル成長を終了できることを意味する。即ち、取扱容易な厚さの厚い異種基板を用いてIII族窒化物系化合物半導体のエピタキシャル成長を高温で開始しても、エピタキシャル成長を終了させて室温まで降温させる際には薄い異種基板がIII族窒化物系化合物半導体に接合していることとなる。また、エピタキシャル成長後にエッチングを同時に行う場合においては、やはりエピタキシャル成長後の高温の状態でエッチングを開始することにより、同様の効果を得ることができる。このような製造方法を用いることで、異種基板の大部分をエッチングにより除去或いは完全に除去することが可能となる。異種基板の大部分をエッチングにより薄くした状態においては、熱応力によりIII族窒化物系化合物半導体に亀裂（クラック）が生じることを避けることができる。また、異種基板をほとんど除去した場合は、もともと異種基板上にエピタキシャル成長させたIII族窒化物系化合物半導体があたかもエピタキシャル成長用の基板となってIII族窒化物系化合物半導体を成長させた如くなるので、全く熱応力を生ずることがなく、III族窒化物系化合物半導体に亀裂（クラック）が生じることもない。（請求項1、2）。

【0013】エッチング可能な異種基板として安価で品質の一定したものの得やすいシリコン(Si)基板を用いることが望ましい（請求項3）。エッチャントを気体又はガス状とするならばエッチング系に導入することが容易である（請求項4）。特にハロゲン化水素を用いることは取り扱いが容易である（請求項5）。

【0014】エピタキシャル成長系として、ガリウム(Ga)又はインジウム(In)を塩化水素(HCl)ガスによって異種基板面に輸送するクロライド法は、成長速度が速いので、厚膜の $Ga_xIn_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$)を形成する方法として望ましい（請求項6）。

【0015】異種基板を配置させることで、原料供給系とエッチャント供給系が実質的に分離される構造を有する気相成長を用いた半導体の製造装置は、請求項1乃至請求項5に記載の製造方法を実現可能とする製造装置である（請求項7、8）。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を示す。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】図1は、本発明の具体的な実施例に係る半導体製造装置100の構造を示す断面図である。図1においては、接続部の有無及びその詳細を示さず、概略を示すにとどめ、エピタキシャル成長のための異種基板設置部分の詳細は図2に譲る。

【0018】図1の半導体製造装置100は、エピタキシャル成長系統101とエッチング系統102とが、異種基板10を設置する前の状態においては連通してお

り、異種基板10の設置により隔離される構成である。尚、2系統の間においては、完全な気密を要求されるわけではない。半導体製造装置100は、上下2槽の構造である石英反応管110と、異種基板保持具120、エッチングガス導入管130、V族元素導入管140、III族元素塩化物導入部150から構成される。III族元素塩化物導入部150は、塩化水素導入管部151、III族元素ボート152及びIII族塩化物導入管部153から構成される。

10 【0019】下槽のエピタキシャル成長系統101は、通常のハライドVPEの構成である。即ち、III族元素ボート152に金属ガリウム又はインジウムを入れ、塩化水素導入管部151から塩化水素(HCl)を導入し、III族塩化物導入管部153からGaClを異種基板10に向け供給する。一方、V族元素導入管140からはアンモニアが供給される。尚、V族元素導入管140、III族元素塩化物導入部150のいずれも、キャリアガスによって希釈した状態で供給しても良い。

20 【0020】上槽のエッチング系統102は、エッチングガス導入管130が、均熱板20の中央部の孔21に接続される。詳細は図2の断面図の通りである。円形の異種基板設置孔を有する石英反応管110に、段差を有する円環状の異種基板保持具120が配置される。円環状の異種基板保持具120に、上方から異種基板10が設置される。異種基板10と円環状の異種基板保持具120により、石英反応管110はエピタキシャル成長系統101と、エッチング系統102とに分離される。円環状の異種基板保持具120は、直径方向の断面がZ字又はS字状である。そのより開口部の狭い下部が異種基板10を支える。このとき、異種基板10の下面10aの周縁部が円環状の異種基板保持具120と接する。また、円環状の異種基板保持具120の上部は、最も半径の大きい部分であり、ここで石英反応管110の円形の異種基板設置孔に懸かる構成となる。こうして、エピタキシャル成長系統101には異種基板10の一方の面

30 （下面）10aが、エッチング系統102には異種基板10の他方の面（上面）10bが面することとなる。異種基板10の上面10bに、中央に孔部21と、下部に4つの脚部22を有する台座状の均熱板20が設置される。均熱板20はその重量により異種基板10と異種基板保持具120が石英反応管110の異種基板設置孔から逸脱しないようにすると共に、石英反応管110の外部の熱源からの熱を蓄え、異種基板10を所望の反応温度に保つ働きを有する。

50 【0021】均熱板20はカーボン製であり、エッチングガスに対して耐性を有する。また、孔部21から導入されるエッチングガスは異種基板10の上面10bに放出され、異種基板10の上面10bをエッチングする。その際、エッチング反応により生成するガスは、均熱板20の4つの脚部22の間を抜けて石英反応管110の

エッチング系統102内部に放出されたのち、排気として処理系に排出される。

【0022】半導体製造装置100を用いた、異種基板の裏面をエッチングしながらエピタキシャル成長させる概略は次のとおりである。以下、異種基板10としてシリコン(Si)基板を用い、裏面を塩化水素によりエッチングしながら窒化ガリウム(GaN)をエピタキシャル成長させる様子を図3と共に説明する。

【0023】外部の熱源によりシリコン(Si)基板10と均熱板20が1000℃に保持される(図3の(a))。次にエピタキシャル系統101に、アンモニア(NH₃)と塩化ガリウム(GaCl)を供給すると、シリコン(Si)基板10の面10aに窒化ガリウム(GaN)30がエピタキシャル成長を開始する(図3の(b))。次に、均熱板20の孔部21を通して塩化水素(HCl)がシリコン(Si)基板10の面10bに供給される。すると、供給された塩化水素(HCl)はシリコン(Si)基板10の面10bにおいて反応し、クロロシラン類(H_xSiCl_{4-x}、H_xSi₂Cl_{6-x}、その他)及び水素H₂となって、均熱板20の4つの脚部22の間からエッチング系統102内部に排出され、更に石英反応管110の外部の、図示しない排ガス処理装置に排出される。こうして、シリコン(Si)基板10のエッチング系統102に面した側がエッチングされ、中央部付近10cからシリコン(Si)基板10は薄くなっていく(図3の(c))。こうして、所望時間エピタキシャル成長とエッチングを継続すると、シリコン(Si)基板10は均熱板20の4つの脚部22に接している部分付近の他はほとんどエッチングにより薄くなるか、完全に除去されて窒化ガリウム(GaN)30の裏面が析出することとなる(図3の(d))。

【0024】上記実施例では反応管を石英としたが、本

発明は任意の材質による製造装置に適用できる。上記実施例ではいわゆるハライドVPEによるエピタキシャル成長を示したが、エピタキシャル成長の方法は任意である。異種基板としてシリコン(Si)を用いるものを示したが、本発明はエッチング可能な任意の異種基板に適用できる。その際のエッチングガスは、異種基板及び実際の製造装置の材質等に応じ、任意のものが使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係る半導体製造装置の構造を示す断面図。

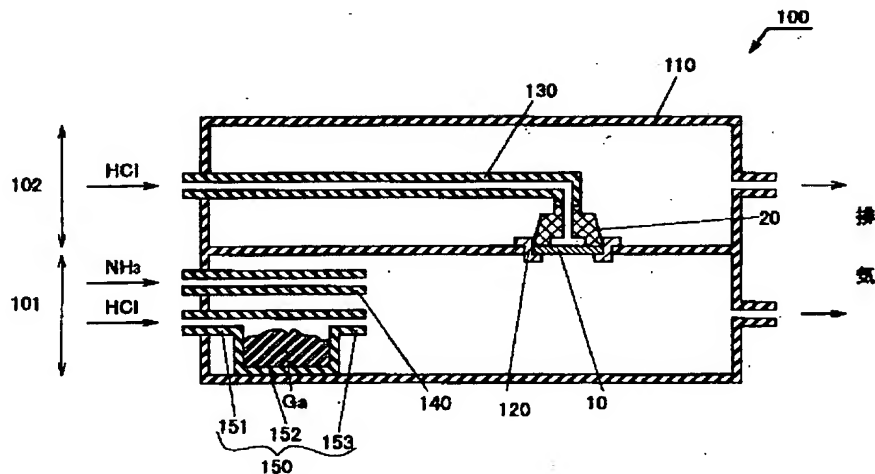
【図2】本発明の具体的な実施例に係る半導体製造装置の異種基板設置部分の構造の詳細を示す断面図。

【図3】本発明の具体的な実施例に係るIII族窒化物系化合物半導体の製造方法を示す工程図。

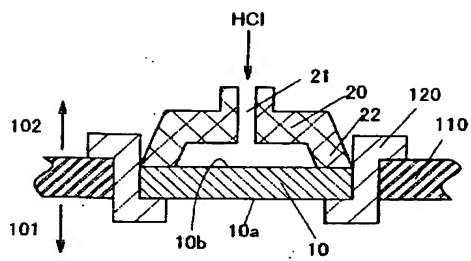
【符号の説明】

- 100 半導体製造装置
- 101 エピタキシャル成長系統
- 102 エッチング系統
- 110 石英反応管
- 120 異種基板保持具
- 130 エッチングガス導入管
- 140 V族元素導入管
- 150 III族元素塩化物導入部
- 151 塩化水素導入管部
- 152 III族元素ポート
- 153 III族塩化物導入管部
- 10 異種基板
- 20 均熱板
- 21 孔部
- 22 脚部
- 30 窒化ガリウム(GaN)

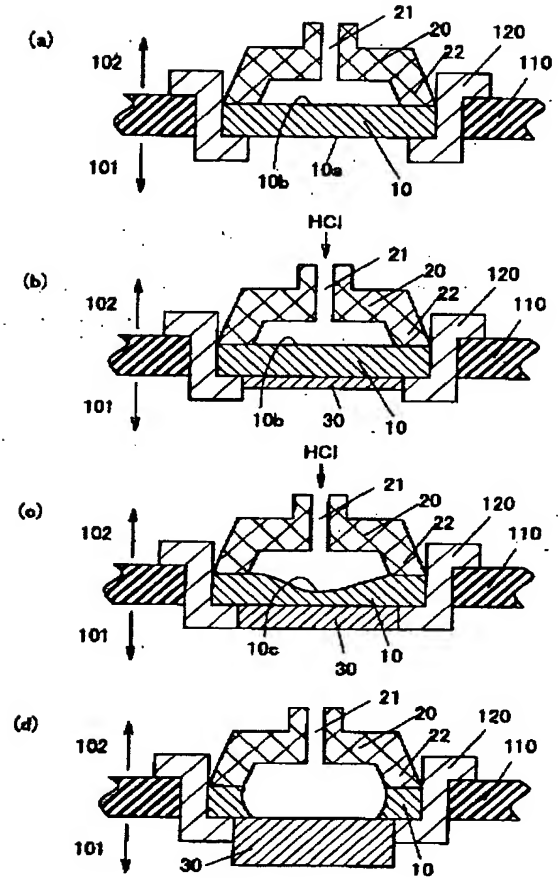
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 CA33 CA34 CA40 CA67 CA74
5F045 AA02 AB09 AB14 AB24 AC12
AC13 AF03 BB13 DQ06 DQ08
HA03 HA13